Stereoisomere Fuchsone

Inaugural-Dissertation,
verfaßt und der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur Erlangung der Doktorwürde
am 24. Januar 1939
vorgelegt

von

Rudolf Geier
aus **Hof**/Bayern

Würzburg 1939

Berichterstatter: Professor Dr. F. G. Fischer
Dozent Dr. W. Bockemüller

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MINTZELSCHE BUCHDRUCKEREI HOF

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dr. W. Bockemüller in der Zeit vom Wintersemester 1935 bis Sommersemester 1938 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer für seine vielen Anregungen und Unterstützungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit!

Inhalt

Seite

A) Problemstellung 7

1. Mesomere Form in Chinonsystemen 7

2. Stereoisomere Chinonderivate 10

B) Herstellungsmethoden der Fuchsone 11

1. Abspaltung von CH_3Cl aus p-Methoxy-triaryl-chlormethanen 13

2. Abspaltung von H_2O aus p-Oxy-triaryl-phenyl-carbinolen . 17

3. Kondensation von Ketondichloriden mit Phenolen und Isolierung der cis-trans Isomeren Fuchsone 21

C) Zusammenfassung 24

D) Beschreibung der Versuche 26

Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol 26

Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan 26

7-α-Naphthyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan 27

Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol 28

Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan . . 29

Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol . . 30

Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1)]-4'-Chlorphenyl-(1')-carbinol 31

7-p-Chlorphenyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan 32

7-Phenyl-7-α-naphthyl-3-methyl-chinomethan 33

Naphthochinon-(1. 4)-phenyl-α-naphthyl-methid 35

Naphthochinon-(1. 4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid 37

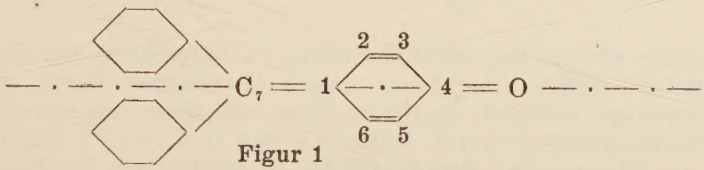
Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-biphenyl-(4')-methan 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0087

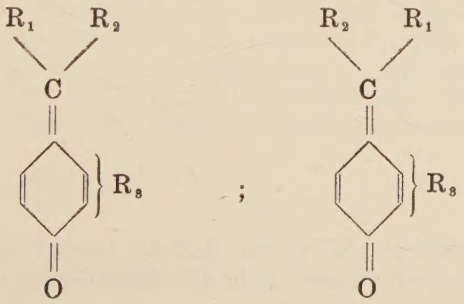
Stereoisomere Fuchsone

Wenn man für die Konstitution der Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe die alte Formulierung mit dem merichinoiden Fuchsongerüst zu Grunde legt, dann ergeben sich aus dieser Annahme verschiedene, bis heute experimentell noch nicht geprüfte Konsequenzen. Auf der einen Seite ist es eine stereochemische Fragestellung, und andererseits ist zu erwarten, daß die nähere Untersuchung dieser Körperklasse einen Einblick in die Valenzverhältnisse dieser Systeme geben wird. Wenn man die weiteren Überlegungen vorerst noch nicht auf die Farbstoffe selbst ausdehnen will, sondern zunächst nur das Grundsystem der Triphenylmethanfarbstoffe, das 7,7-Diphenylchinomethan[1]) oder Fuchson[2]) ins Auge faßt, so ergibt die räumliche



Figur 1

Betrachtung eines so gebauten Moleküls, daß die beiden Phenylreste in der Ebene des Chinonrings liegen müssen. Durch das Molekül läßt sich somit die in Figur 1 angedeutete Symmetrieebene legen. Unter der Voraussetzung, daß das Molekül im Chinonring so substituiert ist, daß die beiden Hälften nicht mehr symmetrisch sind, und wenn man dazu noch die beiden Arylreste verschieden macht, dann ist zu erwarten, daß ein so gebautes Molekül nach den folgenden Formulierungen



in Cis- und Trans-isomeren auftreten sollte.

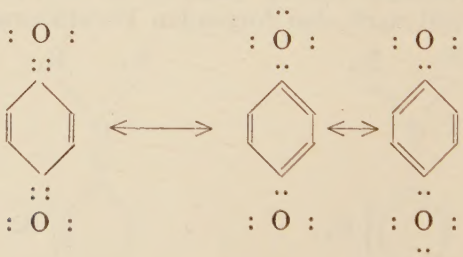
[1]) Bistrzycki und Herbst, B 36, 2336 (1903).
[2]) Baeyer, Villiger, B 37, 2856 (1904).

Ein solcher Befund ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn das Molekül hinreichend stabil ist, was nicht von vornherein als selbstverständlich vorausgesetzt werden kann. Aus der Tatsache, daß alle diese Verbindungen farbig sind, ergibt sich der Schluß, daß in diesen Verbindungen gelockerte Elektronensysteme vorliegen, ähnlich wie das auch beim Chinon der Fall ist.

Wieland[1]) kam auf Grund rein chemischer Überlegungen zu dem Ergebnis, daß die Reaktionsfähigkeit des Chinons darauf zurückzuführen sei, daß das Chinon mit einer valenztautomeren Form,

welche als ein Sauerstoffdiradikal zu bezeichnen ist, im Gleichgewicht stehe. Die Menge dieser tautomeren Form, wenn sie überhaupt existiert, muß sehr klein sein, denn magnetochemische Untersuchungen von J. Palacios und O. R. Foz[2]) ergaben, daß beim Chinon eine Diradikalform in merkbarem Umfange nicht in Frage kommen kann.

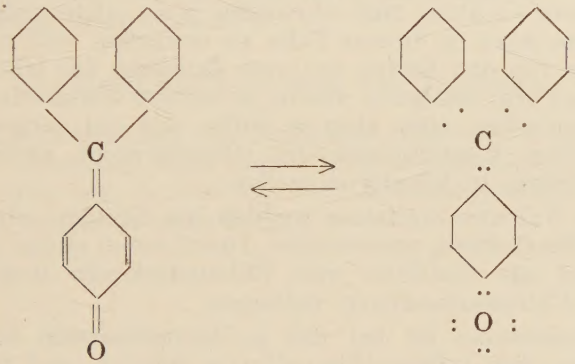
Die moderne Anschauung über die Verteilung der Elektronen in komplizierter gebauten ungesättigten Systemen[3]) läßt für das Chinon noch eine andere Art der Elektronenverschiebung als möglich erscheinen, bei der der Grundzustand des Chinons mesomer ist in Bezug auf die Strukturen:



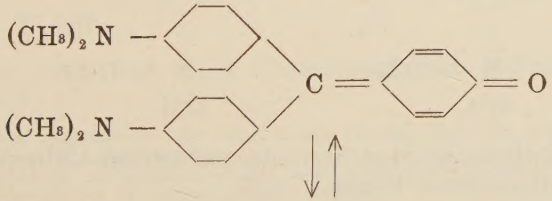
Der Vorgang besteht also darin, daß der vorher chinoid gebaute Kern benzoid wird, wobei sich die Elektronen an den beiden

[1]) B 53, 1318 (1920).
[2]) C. 1936, 2119.
[3]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung: E. Hückel, „Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen". Z. El. Ch. 43, 752, 827 (1937). Dort auch weitere Literatur.

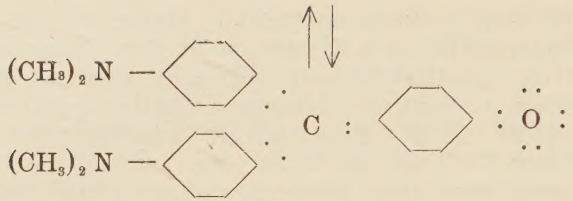
Sauerstoffatomen in unsymmetrischer Weise so verteilen, daß das eine Sauerstoffatom 6 Elektronen in der Außenschale trägt und damit eine positive Ladung bekommt, während das andere Sauerstoffatom mit seinen 8 Elektronen Sitz der negativen Ladung des Moleküls ist. Es ist für die weiteren Überlegungen unwesentlich, in welchem Umfange eine Elektronenverschiebung des Chinonmoleküls nach den beiden oben entwickelten Ansichten eintritt, wesentlich ist vielmehr der Umstand, daß bei einer solchen Verschiebung der chinoid gebaute Kern benzoid wird, wobei die Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in einfache Bindungen übergehen. Es erscheint nun zwar nicht selbstverständlich, aber immerhin möglich, daß so wie im Chinon auch bei den Fuchsonen ähnliche Elektronenverschiebungen eintreten. Wenn in diesem Falle ein Elektronenpaar vom Methan-Kohlenstoffatom des Fuchsons zum Sauerstoff wandert,



dann entsteht aus dem vorher elektrisch neutralen Molekül ein intramolekular ionoides System, wobei das Kohlenstoffatom eine positive Ladung trägt und die negative Ladung am Sauerstoffatom sitzt. Eine solche intramolekulare Ionisation wurde von W. Dilthey und R. Wizinger[1]) zwar nicht für das Fuchson selbst, sondern für das Tetramethyldiaminofuchson



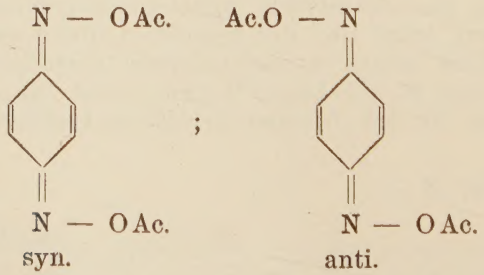
[1]) J. pr. 118, 347 (1928).



zur Erklärung der Farbe angenommen. Wenn solche Elektronenverschiebungen auch bei Fuchsonen eintreten, welche keine auxochrome Gruppe als Substituenten in den Benzolkernen tragen, dann hätte dies zur Folge, daß die oben formulierte Forderung nach dem Auftreten von cis-trans Isomeren bei nicht symmetrisch gebauten Fuchsonen sich experimentell nicht erfüllen ließe, da wegen dieses Zwischenzustandes die Existenz von stabilen Isomeren wegen der Aufhebung der Doppelbindung vom Methan C-Atom zum chinoiden Kern nicht möglich sein könnte; es wäre in diesem Falle zu erwarten, daß mindestens in Lösung von den beiden cis-trans Isomeren das labile sich in die stabile Form umlagern würde, wobei nur letztere in Substanz zu isolieren wäre, oder aber es müßte sich bei entsprechenden energetischen Verhältnissen ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen in Lösung einstellen.

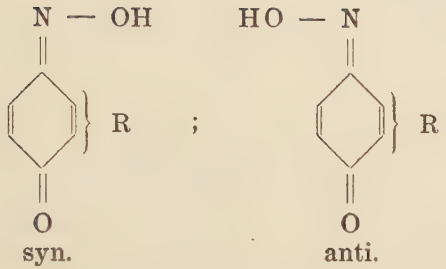
Diese Valenzverhältnisse wurden am Chinon selbst keiner weiteren Bearbeitung unterworfen, zumal schon einige gesicherte Fälle über die Stabilität von Chinondioximen und geeignet gebauten Chinonmonoximen vorliegen.

Stereoisomerie ist bei den p-Chinondioximen schon beim einfachsten, dem p-Benzochinondioxim möglich und bei seinem Diacetylderivat[1])



auch nachgewiesen worden. Stereoisomere der p-Chinonmonoxime folgender allgemeiner Form

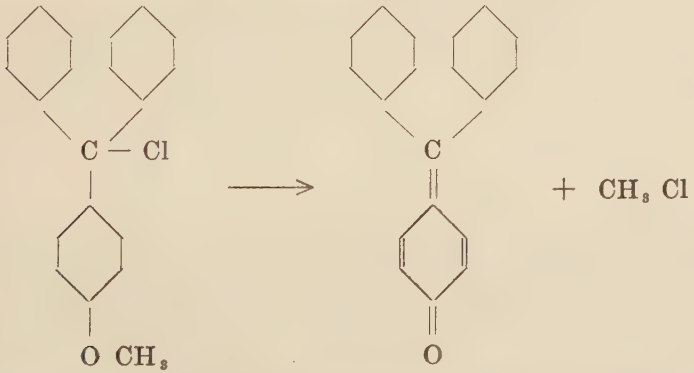
[1]) Kehrmann, B. 28, 340 (1895).



sind ebenfalls bei mehreren Beispielen[1]) bekannt. Die beiden Formen sind in kristallisiertem Zustand in der Regel verschieden gefärbt. Doch ist am Beispiel der beiden 2-Chlor-5-methyl-benzochinon-1,4-monoxime-4[2]), wie ihrer Kaliumsalze nachgewiesen worden, daß die Lösung der im kristallisierten Zustand verschieden gefärbten Stereoisomeren innerhalb der Versuchsfehler optisch identisch sind[3]).

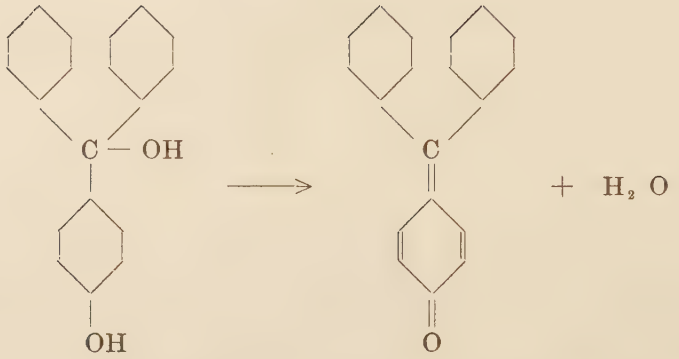
Herstellungsmethoden der Fuchsone

Für die Darstellung von Fuchsonen sind zwei Wege bekannt und diese erschienen auch beide für die beabsichtigten Zwecke gangbar. Der eine beruht auf der Chlormethylabspaltung aus 4-Methoxy-triphenyl-chlormethan[4])



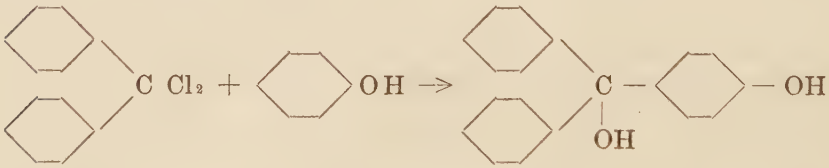
der zweite auf der H_2O-Abspaltung aus 4-Oxy-triphenyl-carbinolen[5]).

[1]) Freudenberg, „Stereochemie" Verl. Franz Deutike Leipzig, Wien, 1933, 1082 u. f.
[2]) A. Hantzsch, B 43, 1656 (1910).
[3]) Dieser Befund wurde hier besonders erwähnt, weil bei den unten beschriebenen stereoisomeren Fuchsonderivaten ähnliche Verhältnisse gefunden wurden.
[4]) Bistrzycki, Herbst, B. 36, 2335 (1903).
[5]) A. v. Baeyer, Villiger, B. 36, 2792 (1903).



Die Darstellung der 4-Methoxy-triphenyl-chlormethan-derivate ist aus den entsprechenden 4-Methoxy-triphenyl-carbinolen durch Ersatz von OH gegen Cl möglich, diese wiederum sind durch Umsatz von p-Methoxy-diarylketonen mit Arylmagnesium-bromiden herstellbar.

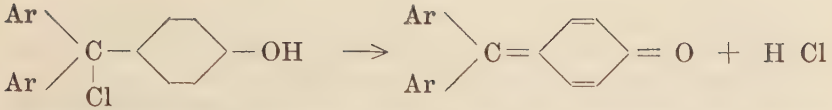
Die Darstellung der 4-Oxy-triphenyl-carbinol-derivate kann entweder durch Wasseranlagerung[1]) an die entsprechenden Fuchsone bewerkstelligt werden oder aber nach Gomberg[2]) durch Kondensation von Keton-dichloriden mit Phenolen, welche im Verlauf der Aufarbeitung in glatter Reaktion zu den gesuchten Oxycarbinolen führt[3]).



Wenn das Fuchson so gebaut ist, daß einer der Arylreste durch den Naphthylrest[4]) ersetzt ist, oder wenn es sich überhaupt um Naphthofuchsone handelt[5]), dann verläuft die Reaktion oft schon bei Zimmertemperatur bis zur Stufe der Fuchsone weiter, wobei man annehmen muß, daß aus dem intermediär entstandenen p-Oxy-triaryl-chlormethan sich spontan HCl unter Bildung des entsprechenden Fuchsonderivates abspaltet.

---

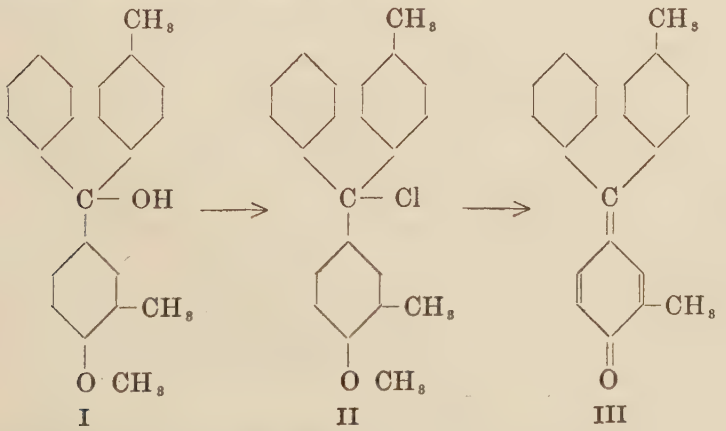
[1]) Bistrzycki, Herbst, B. 36, 2337 (1903).
[2]) Am. Soc. 37, 2580 (1915).
[3]) Vergl. S. 19.
[4]) Gomberg, Am. Soc. 42, 1880 (1920).
[5]) Am. Soc. 42, 1866 (1920).



Die Bildung der Fuchsone unter so milden Bedingungen erwies sich später als grundlegend für die Bearbeitung der eingangs erwähnten Problemstellung. Wenn auch zu erwarten war, daß durch die Abspaltung von CH_3Cl aus 4-Methoxy-triaryl-chlormethanen infolge der benötigten starken thermischen Energie nur die stabile Form des Fuchsons faßbar sein würde, so wurde trotzdem diese Methode zunächst versucht; denn, wie oben schon erwähnt, läßt sich an die Fuchsone unter milden Bedingungen Wasser anlagern. Die Wasserabspaltung aus den so erhaltenen Oxycarbinolen verläuft unter milderen Bedingungen als die Abspaltung von Clormethyl aus den entsprechenden Methoxy-triaryl-chlormethanen.

Darstellung von Fuchsonen durch thermische Abspaltung von Methylchlorid aus 4-Methoxytriaryl-chlormethanen.

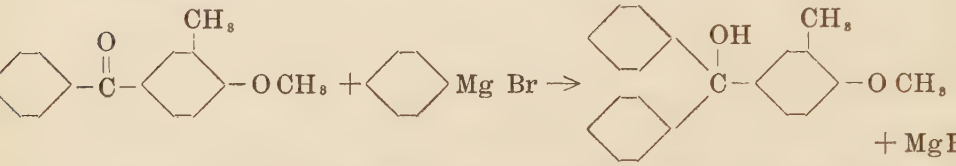
Die Abspaltung von CH_3Cl verläuft beim 4-Methoxy-triphenyl-chlormethan[1]) bei einer Temperatur bis 200° fast quantitativ unter Bildung von Fuchson, welches bereitwillig kristallisiert. Die gleiche Reaktion sollte auf folgende Versuchsreihe übertragen werden, bei der das Fuchsonderivat die eingangs erwähnten Bedingungen erfüllt, wonach es in stereoisomeren Formen auftreten sollte.



I II III

[1]) Bistrzycki, Herbst B. 36, 2335 (1903).

Es gelang bei diesem Beispiel jedoch nicht, eines der drei Produkte in kristallisiertem Zustand zu fassen. Um festzustellen, ob diese geringe Neigung zur Kristallisation lediglich an der p-Tolylgruppe liegt, wurde der Umsatz des gleichen Ketons statt mit p-Tolylmagnesiumbromid mit Phenylmagnesiumbromid durchgeführt.

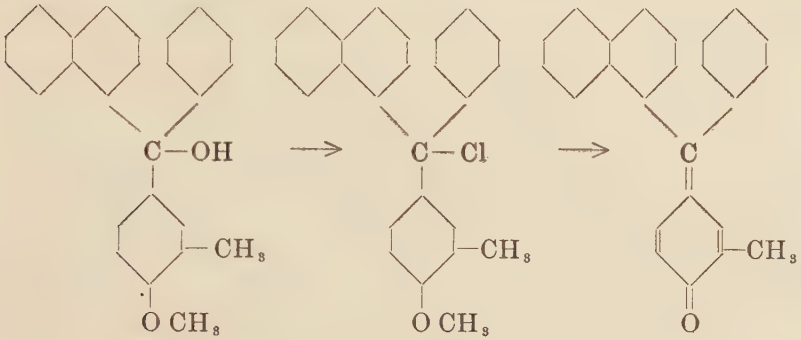


Hierbei konnte aus dem dabei erhaltenen zähflüssigen Rückstand das gesuchte 3-Methyl-4-methoxy-triphenyl-carbinol ebenfalls nicht kristallin gefaßt werden. Jedoch gelang durch Methylierung nach Vorschrift von Bistrzycki und Herbst[1]) die Herstellung eines Äthers vom Schmelzpunkt 93°, den Bistrzycki und Herbst durch Methylierung des 4-Oxy-3-methyl-triphenyl-carbinols schon gefunden hatten. Die genannten Autoren konnten jedoch wegen der innerhalb der Fehlergrenze liegenden Analysenwerte nicht entscheiden, ob es sich hier um den Mono- oder Dimethyläther handelte. Wegen der Alkaliunlöslichkeit war zumindest die phenolische OH-Gruppe methyliert. Durch den obengenannten Befund ergibt sich, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 93° an beiden Hydroxylgruppen methyliert ist, da sie nicht identisch ist mit dem nicht zur Kristallisation zu bringenden Monoäther. Weiterhin wurde aus dem nicht kristallisierbaren 4-Methoxy-3-methyl-7,7-diphenyl-carbinol durch Umsatz mit Chlorwasserstoff in benzolischer Lösung das entsprechende Chlormethanderivat hergestellt. Dieses zeigte wiederum keine Neigung zur Kristallisation; beim Erhitzen der Substanz auf etwa 200° trat die erwartete Abspaltung von CH_3Cl ein, und es entstand das von Bistrzycki und Herbst schon dargestellte von 175 - 176° schmelzende 3-Methyl-7,7-diphenyl-chinomethan. Die Versuche zeigten, daß bereits die Anwesenheit einer Methylgruppe in Stellung 3 des 4-Methoxy-triphenylcarbinols die Kristallisationsneigung dieses Körpers und seiner Derivate vielfach stark behindert; da das gleiche bei Einführung einer weiteren Methylgruppe in die 4'-Stellung eines der beiden Phenylreste noch stärker in Erscheinung trat[2]), wurde auf die weitere Untersuchung dieser ungeeigneten Serie verzichtet.

[1]) B. 36, 3560 (1903).

[2]) Hier konnte weder das Carbinol I noch sein Methyläther oder das Triaryl-chlormethan II in kristallisiertem Zustand erhalten werden. Auch die therm. Behandlung des letzteren ergab nicht das Fuchson III.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde statt der Tolylgruppe die Naphthylgruppe in das Molekül eingeführt, wobei erwartet wurde, daß die Produkte dieser Reihe besser kristallisieren würden. Folgende Körper wurden dargestellt:



IV V VI

Das 4-Methoxy-3-methyl-7-phenyl-7-α-naphthyl-carbinol-IV — hergestellt durch Umsatz von α-Naphthylmagnesiumbromid mit 4-Methoxy-3-methylbenzophenon — schmilzt bei 131,5°.

Das durch Umsatz mit HCl daraus erhaltene 4-Methoxy-3-Methyl-7-Phenyl-7-α-naphthylchlormethan V wurde zunächst mit einem Schmelzpunkt von 102—104° gefunden[1]). Eine höher schmelzende Form wurde dadurch erhalten, daß beim Erhitzen eines größeren Ansatzes dieses Chlormethan-derivates (Sm. 102—104°) zur Abspaltung von CH_3Cl erneute Kristallisation der Schmelze eintrat, die in kurzer Zeit das ganze Reaktionsgut durchsetzte. Das daraus durch mehrmaliges Umkristallisieren erhaltene weiße Produkt zeigte einen Sm. von 155—156° unter heftig einsetzender Zersetzung bei langsamer Aufheizung des Bades.[2]) Die Analysen für beide Formen ergaben die gleichen Werte. Eine kurz darauf ausgeführte Darstellung des Chlormethan-derivates V aus dem Carbinol IV durch Umsatz mit HCl führte diesmal gleich zu dem höher schmelzenden Produkt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um zwei Kristallmodifikationen des gleichen Stoffes. Dies ist kein einzeln dastehender Fall, ähnliche Verhältnisse sind in der Triphenylmethanreihe mehrfach gefunden worden.

Die CH_3Cl-Abspaltung aus V (sowohl hochschmelzende wie

[1]) Wegen langsam eintretender Zersetzung bezw. Umlagerung in eine andere Kristallmodifikation ist der Sm. unscharf.

[2]) Die Schmelzpunkte erwiesen sich stark abhängig von der Anheizungsdauer.

tiefschmelzende Modifikation) ergab stets nur ein in feinen gelben Nadeln kristallisierendes Fuchson VI vom Sm. 181 — 182°.

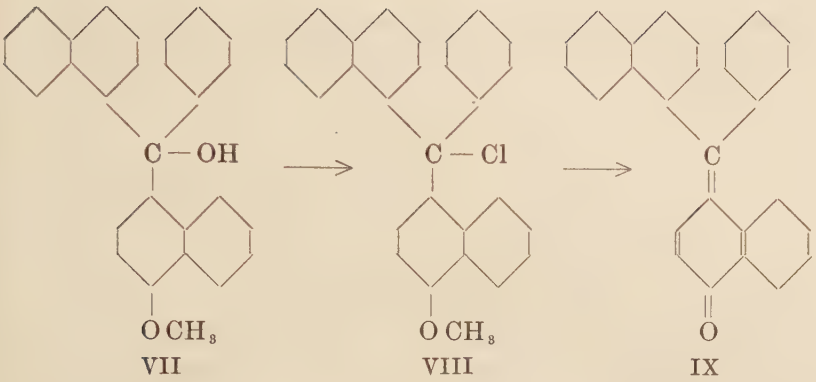
Auch die Zersetzung des der Verbindung V entsprechenden Brommethanderivates, dessen Reindarstellung sich als sehr schwierig erwies, führte durch CH_3Br-Abspaltung wiederum zum gleichen Derivat VI.

Die 4-Methoxy-triaryl-chlormethanderivate sind alle bis zu ihrem Schmelzpunkt relativ stabile Körper; eine Abspaltung von CH_3Cl tritt erst dann ein, wenn die Substanzen geschmolzen sind. Da zu vermuten ist, daß diese Substanzen in kristallisiertem Zustand durch die Gitterkräfte gewissermaßen „konserviert" würden, schien es möglich, die Abspaltung von CH_3Cl aus diesen Verbindungen dann bei tieferer Temperatur durchzuführen, wenn man sie in Lösung auf geeignete Temperaturen erhitzte.

Diese Erwartung fand sich bestätigt, als die Zersetzung des Chlormethanderivates V in siedendem Chlorbenzol (132°) durchgeführt wurde. Jedoch auch bei dieser schonender durchgeführten Zersetzung wurde wieder das gleiche einheitliche Fuchson VI erhalten, wie bei der Zersetzung der Halogenide im Schmelzfluß.

Aus dem auf diesen Wegen erhaltenen Rohprodukt des Fuchsonderivates VI ließ sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch chromatographische Adsorption ein anderes Fuchson erhalten, als das vom Smp. 181 — 182°. Es zeigte sich überhaupt, daß die Adsorption dieser Fuchsone an Aluminiumoxyd keine geeignete Methode zu deren Trennung oder Reinigung darstellt; denn auch die Adsorption von einem reinen Fuchson an Al_2O_3 ergab, daß nur ein Teil unverändert wieder ausgewaschen werden konnte, während der Rest in einer undurchsichtigen Reaktion sich an Al_2O_3 zersetzte und als dunkel gefärbtes Adsorbat festgehalten wurde. Da später andere Methoden zum Ziele führten, wurde auf eine Variation des Adsorptionsmittels verzichtet.

Da bei dem genannten Beispiel sich die gesuchten Isomeren nicht auffinden ließen (Gründe dafür siehe Seite 24/25) wurde als nächstes Beispiel statt eines Fuchsonderivates ein Naphthofuchsonderivat gewählt, wobei sich die Hoffnung, daß die CH_3Cl-Abspaltung wegen der stärkeren Belastung des Methan-C-Atoms mit 2-Naphthyl- und einem Phenylrest bei tieferer Temperatur durchführen ließe, jedoch nicht erfüllte. Im einzelnen handelte es sich dabei um die Herstellung folgender Körper:



VII VIII IX

Der Umsatz von α-Naphthyl-magnesiumbromid mit [4-Methoxy-α-naphthyl-1]-phenylketon zum Carbinolderivat - VII verlief mit sehr schlechter Ausbeute. Der Schmelzpunkt von VII ist 224°.

In der Verbindung VII ließ sich die OH-Gruppe nur sehr schwer gegen Cl ersetzen, was schließlich durch Anwendung von mit HCl gesättigtem Eisessig unter Zugabe von Acethylchlorid in der Hitze unter Druck gelang. Das so erhaltene Produkt VIII kristallisierte in grünlich gelb gefärbten Nadeln und schmolz bei 192° unter heftiger Zersetzung bei langsamer Aufheizung des Bades.

Durch die Zersetzung der Substanz VIII bei ungefähr 200° konnte jedoch nicht der gesuchte Körper IX, sondern ein in violett schwarzen Nadeln kristallisierendes und bei 217° schmelzendes Produkt unbekannter Zusammensetzung erhalten werden.

Der Versuch, das Fuchson IX durch Abspaltung von Methylbromid aus dem der Formel VIII entsprechenden Brommethanderivat darzustellen, ließ sich nicht durchführen; das Carbinol VII reagierte in der Kälte nicht mit HBr gesättigter Eisessiglösung. Beim Erwärmen bildet sich auch nicht das gesuchte Bromid, sondern es tritt Zersetzung unter Bildung eines schwärzlich roten Harzes ein.[1])

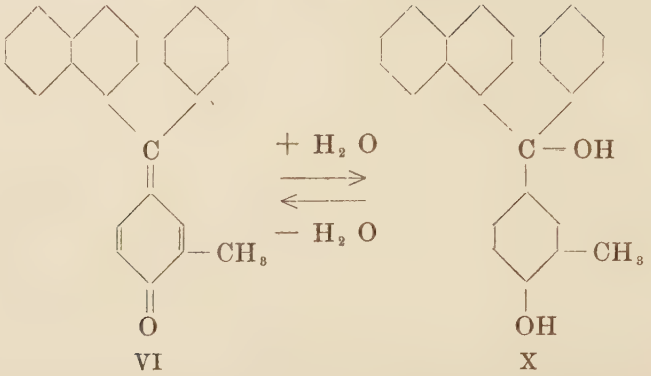
Herstellung von Fuchson durch thermische Abspaltung von H_2O aus 4-Oxy-triphenyl-carbinolen

a) Anlagerung und Abspaltung von Wasser bei Fuchsonen.

Zu diesem Zwecke sollte zunächst an das einzig bisher erhaltene, geeignet gebaute Fuchson VI nach Vorschrift von Bistrzycki und

[1]) In einer anderen Versuchsreihe wurde durch Umsatz des entsprechenden Chlormethanderivates mit NaJ in Aceton, das Jodmethanderivat hergestellt. Dieses ist ebenso wie Triphenyljodmethan gegen Wasser und Sauerstoff äußerst empfindlich.

Herbst[1]) Wasser angelagert werden,



VI X

um zum entsprechenden 4-Oxycarbinolderivat X zu gelangen. Die Wasseranlagerung stellte sich jedoch bei diesem Beispiel als äußerst schwierig heraus. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte schließlich ein fast weißes amorphes Produkt erhalten werden, das sich jedoch nicht umkristallisieren ließ, sondern mit allen organischen Lösungsmitteln sofort zu einer zähen Masse verschmierte, die sich bei weiterer Zugabe von Lösungsmitteln löste. Die Lösungen waren gelb gefärbt. Aus ihnen konnten nur zähe, honigartige Produkte zurückerhalten werden. Das amorphe Pulver scheint sich überhaupt rasch weiter zu verändern; denn nur in ganz frisch bereitetem Zustand ist es in Alkali löslich.

Gomberg[2]) fand bei der Wasseranlagerung an ein Fuchson, daß sich von dem Fuchson VI nur durch das Fehlen der CH_3-Gruppe in der 3-Stellung unterscheidet, ähnliche Verhältnisse vor. Auch ihm gelang es auf keine Weise, das nach der gleichen Methode erhaltene amorphe Produkt zur Kristallisation zu bringen.

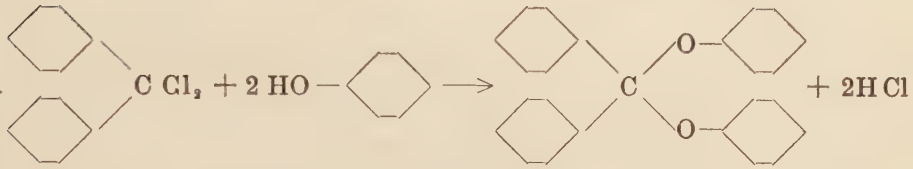
Die Hauptschwierigkeit des Arbeitens mit den Produkten dieser Körperklasse liegt in der äußerst geringen Kristallisationstendenz. Da das 4-Oxy-3-methyl-7-phenyl-7-α-naphthyl-carbinol-(X) aus diesen Gründen nicht als einwandfrei definierbares Produkt erhalten werden konnte, wurde nicht weiter damit gearbeitet.

b) Die Bildung von p-Oxy-triaryl-carbinolen durch Kondensation von Ketondichloriden mit Phenolen.

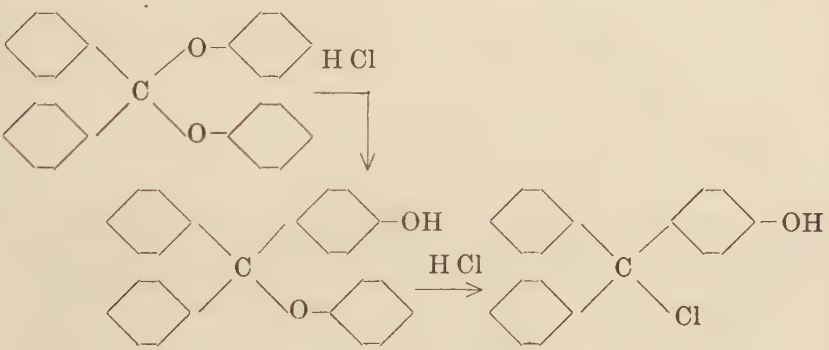
Die Kondensation zwischen Ketondichloriden und Phenolen verläuft nach Gomberg[3]) stufenweise. Die erste Stufe besteht

[1]) B. 36, 2335 (1903).
[2]) Amer. Soc. 42, 1883 (1920).
[3]) Am. Soc. 37 2580 u. f. (1915). Am. Soc. 38 1580 u. f. (1916).

in der Ausbildung zweier C-O-Bindungen und bleibt, soferne der sich bildende Chlorwasserstoff sofort aus der Reaktionsmasse entfernt wird, beim Diphenoxy-diphenylmethan stehen.

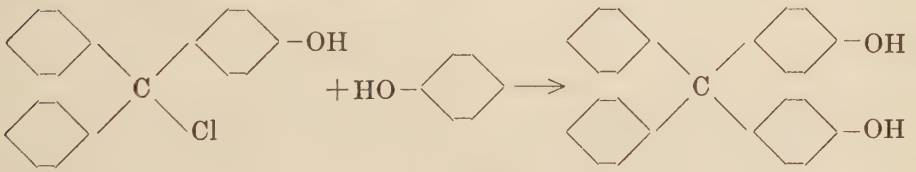
A 

Läßt man jedoch den sich bildenden Chlorwasserstoff auf das Diphenoxydiphenyl-methan einwirken, so tritt nach Gomberg intramolekulare Umlagerung ein und es entsteht nach folgender Reaktion

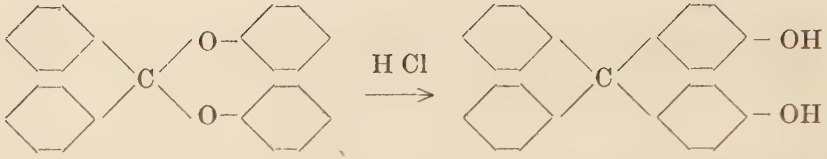
B 

p-Oxytriphenyl-chlormethan, das leicht zu p-Oxy-triphenyl-carbinol hydrolysiert werden kann.

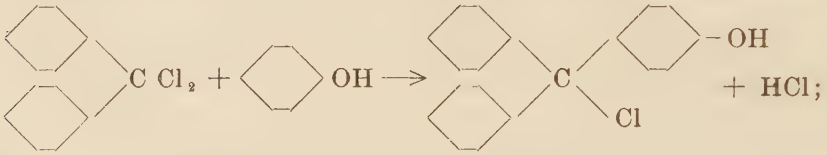
Das nach B entstandene p-Oxytriphenyl-chlormethan kann nun in einer 3. Reaktion

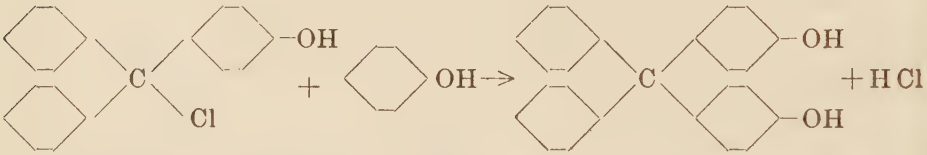
C 

sich mit weiterem Phenol zu Dioxytetra-phenylmethan umsetzen. Letzteres läßt sich auch durch direkte Einwirkung von HCl auf Diphenoxy-diphenylmethan erhalten.

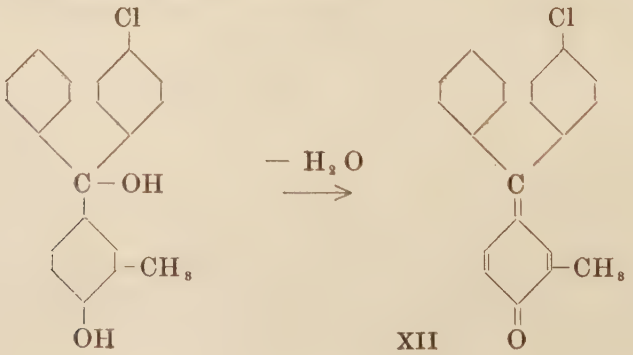


Wie oben erwähnt, nimmt Gomberg an, daß sich die Tri- und Tetraphenylderivate aus dem entsprechenden Äther durch innermolekulare Umlagerung bilden. Es erscheint aber keineswegs ausgeschlossen, daß diese Stoffe in bimolekularen Reaktionsstufen durch Kondensation von Phenol mit Ketondichloriden bezw. den Triarylmethanchloriden unter Austritt von HCl direkt entstehen.





Wie bereits dargelegt wurde, führte die Markierung des Phenylrestes durch eine paraständige Methylgruppe zu Derivaten, welche wegen ihrer geringen Kristallisationstendenz für die vorliegenden Zwecke nicht tragbar waren. Aus diesem Grunde wurde dafür Chlor als Substituent in das Molekül eingeführt und durch Kondensation von p - Chlorbenzophenon und o - Kresol 4 Oxy - 3 - methyl - 4' - chlor - triphenyl - carbinol XI und daraus durch Wasserabspaltung des 7 - p - Chlorphenyl - 7 - phenyl - 3 - methyl - chinomethan XII dargestellt.

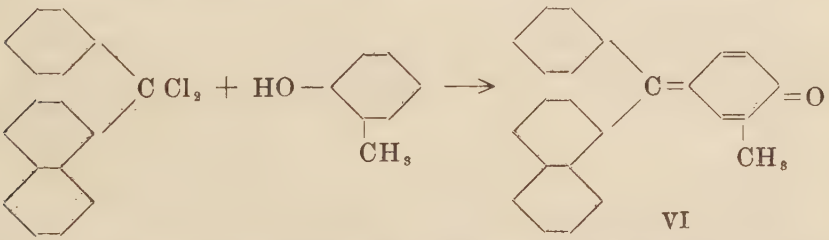


Das nach der Gomberg'schen Methode[1]) über das Natriumsalz erhaltene Oxycarbinol XI schmilzt von 112 — 113° unter beginnender Zersetzung.

Die Wasserabspaltung wurde in siedendem Chlorbenzol (132°) vorgenommen und so das Fuchsonderivat XII erhalten. Es hat einen überraschend tiefen Schmelzpunkt von 133—134°. Eine Isolierung zweier Formen gelang nicht. Erschwerend für die Kristallzüchtung, die allein sich als geeignet zur Trennung stereoisomerer Fuchsone erwies, war die Labilität des Fuchsons XII in Lösung. Dabei wurde leicht Wasser angelagert. Ferner besteht hier die Möglichkeit, daß wegen der überaus leichten Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln nicht das richtige Lösungsmittel bezw. Gemisch aufgefunden wurde; es wurde nämlich später festgestellt, daß stereoisomere Fuchsone aus manchen Lösungsmitteln vollständig einheitlich kristallisieren. Weitere Gründe, warum nach obiger Darstellung gerade bei diesem Beispiel evtl. überhaupt nur eine Form, nämlich die stabile, gefunden werden konnte, sind auf Seite 24/25 dargelegt.

Herstellung von Fuchsonen durch Kondensation von Ketondichloriden mit Phenolen.

Wie schon erwähnt, verläuft die Kondensation zwischen Ketondichloriden und Phenolen, sobald in einem der Reaktionspartner der Naphthylrest vorhanden ist, meist schon bei Zimmertemperatur bis zur Stufe des Fuchsonderivates selbst. Zunächst wurde α-Naphthyl-phenyl-ketonchlorid und o-Kresol miteinander umgesetzt und in glatter Reaktion Fuchson VI erhalten.



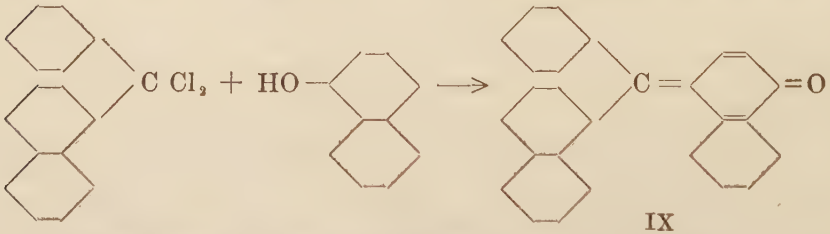
VI

Infolge dieser schonenden Darstellungsart gelang diesmal durch fraktionierte Kristallisation, Kristallzüchtung und mechanische Auslesung die Isolierung zweier bei Zimmertemperatur vollkommen beständiger Formen. Sie sind voneinander durch Farbe, Kristallform und Schmelzpunkt ver-

[1]) Am. Soc. 38, 1582 (1916)

schieden. Die eine mit VIa bezeichnete Form kristallisiert in hellgelben Nadeln, die von 185 bis 186° schmelzen. Die andere Form VIb kristallisiert in dunkelgelben verwachsenen Tafeln, die in einem auf 155° vorgeheizten Bad von 156 — 157° schmelzen. Hält man die Schmelze noch einige Zeit bei dieser Temperatur, so beginnt sie sich zu trüben und erneute Kristallisation setzt ein. Die Schmelze erstarrt vollkommen zu gelben Nadeln, die von 183 — 184° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt dieser Nadeln mit denen der Form VIa zeigt keine Depression. Es hat also vollständige Umlagerung in die stabile Form stattgefunden. Wird das Bad für die Bestimmung des Schmelzpunktes der tiefer schmelzenden Form nicht vorgeheizt, so tritt bei ungefähr 157° nur Sinterung der Substanz ein, da sich Schmelzvorgang und Umlagerung überlappen. Werden die Kristalle der Form VIb fein pulverisiert und jetzt einer Schmelzpunktbestimmung unterzogen, so findet selbst in einem auf die Schmelztemperatur von 156° vorgeheizten Bad kein klares Zusammenschmelzen statt. Dies kommt daher, daß sich hier gleichzeitig mehr Keime der höher schmelzenden Form vom Schmelzpunkt 185° bilden, wodurch die Umlagerungsgeschwindigkeit größer ist. Löst man die Kristalle der tiefer schmelzenden Form in einem passenden Lösungsmittel (Benzol, Äther), ohne zu erwärmen, so kristallisiert beim Eindünsten des Lösungsmittels trotz Animpfens mit der höher schmelzenden Form die ursprünglich gelöste Form wieder aus; ebenso verhält sich die höher schmelzende Form. Hierdurch ist bewiesen, daß es sich nicht um Dimorphie ein und derselben Substanz handelt. Die beiden Formen des Fuchsons VI sind Stereoisomere. Eine Konfigurationsbestimmung wurde nicht durchgeführt.

Als nächstes Beispiel wurde die Kondensation von α-Naphthylphenyl - keton - dichlorid und α - Naphthol durchgeführt und wiederum in glatter Reaktion das Naphthofuchson IX erhalten, dessen Darstellung schon auf anderem Wege versucht worden war.

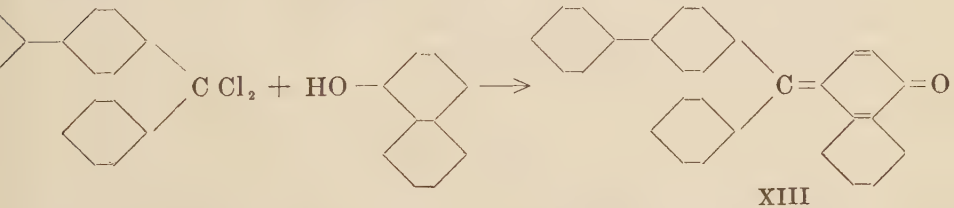


IX

Dieses Beispiel weist viele Ähnlichkeiten mit dem eben beschriebenen auf. Die beiden isolierten, bei Zimmertemperatur

vollkommen beständigen Formen seien mit IXa und IXb bezeichnet. IXa kristallisiert in kleinen, zitronenfarbigen Täfelchen, die von 197—198° unter Dunkelrotfärbung zusammenschmelzen. IXb kristallisiert in orangefarbenen, büschelförmig verwachsenen Tafeln, die nur in einem auf 165° vorgeheizten Bad klar zusammenschmelzen. Die Farbe der Schmelze ist dunkelrot und trübt sich rasch, sofern sie noch im erhitzten Bad belassen wird, und erstarrt vollkommen zu einem gelben Kristallisat. Der Schmelzpunkt ist jetzt der gleiche wie der für IXa gefundene. Ein Mischschmelzpunkt davon mit IXa zeigt keine Depression. Es findet also ebenfalls Umlagerung der labilen Form in die stabile statt. Auch hier ist die dunkler gefärbte die labile Form. Wird eine heiße, benzolische Lösung der tiefer schmelzenden Form mit Äther verdünnt, so kristallisiert nach einiger Zeit trotz Animpfens mit der höher schmelzenden Form das ursprünglich gelöste Isomere wieder aus. Ebenso verhält sich auch das höherschmelzende Isomere bei der Prüfung. Hiermit zeigt sich wieder, daß hier keine Dimorphie vorliegt. Außerdem ergibt sich, daß die beiden Isomeren beständiger sind als das oben genannte Beispiel, da beim Erwärmen der Lösungen auf 80° keine rasche nachweisbare Umlagerung der cis-trans-Isomeren stattgefunden hat. Konfigurationsbestimmungen der stereoisomeren Formen des 7-Phenyl-7-naphthyl-naphthofuchsons wurden nicht gemacht.

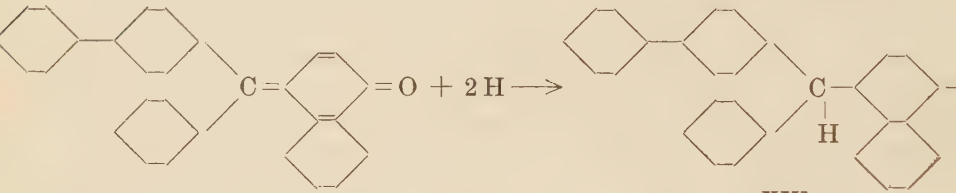
Als drittes Beispiel wurde die Kondensation von Biphenyl-phenyl-keton-dichlorid mit α-Naphthol untersucht. In glatter Reaktion wurde daraus das Naphthofuchson XIII erhalten.



XIII

Bei diesem Beispiel konnte die Reaktion durch Erhitzen auf 80° wesentlich beschleunigt werden. Wieder wurden durch fraktionierte Kristallisation, Kristallzüchtung und mechanische Auslesung die erwarteten zwei Isomeren XIIIa und XIIIb erhalten. XIIIa kristallisiert in gelben Nadeln und Prismen, XIIIb in orangerot gefärbten, sechseckigen Tafeln. Die beiden Schmelzpunkte sind, wahrscheinlich infolge merklicher Umwandlung, unscharf. Da sie auch noch nahe beieinander liegen, wurden

die Schmelzpunkte der Substanzen zusammen gleichzeitig mit dem Mischschmelzpunkt im gleichen Bad bestimmt. Es ergaben sich folgende Schmelzpunkte: XIIIa (gelbe Nadeln)=165—172°; XIIIb (orangerote Tafeln) = 161 — 164°; Mischschmelzpunkt = 154—160°. Die klaren Schmelzen haben alle die gleiche dunkelrote Farbe. Die Kristalle der gelben Form werden ab 150° schwach, ab ungefähr 160° stark rotbraun. Da bei diesem Beispiel der Beweis für das Vorliegen von Stereoisomeren nicht durch das Umlagern der tiefer in die höher schmelzende Form klar geführt werden konnte, weil auch die höher schmelzende Form sich im Schmelzfluß teilweise in die stereoisomere Form umlagert, wurden beide Isomere sowohl mit Eisessig Zink, als auch katalytisch reduziert. Dabei entstand aus den beiden Stereoisomeren das gleiche von 146—148° schmelzende 4-Oxy-naphthyl-diphenyl-phenyl-methan XIV.



XIV

Die beiden Isomeren lassen sich bei raschem Arbeiten auch aus etwas höher siedenden Lösungsmitteln wie Toluol usw. unverändert umkristallisieren. Wichtig ist dabei wieder, daß ein Animpfen der Lösungen mit Kristallen der anderen Form vollkommen ohne Einfluß bleibt. Dimorphie kommt demnach ebenso wie in den beiden anderen Beispielen nicht in Frage. XIIIa und XIIIb sind Stereoisomere.

Zusammenfassung

Nachdem sich gezeigt hat, daß unter den stereoisomeren Fuchsonen labile Formen vorkommen, hängt demnach deren Auffindung weitgehend von ihrer Darstellungsart ab. Sie muß unter mildesten Bedingungen erfolgen, da sonst die Gefahr besteht, daß sich das labile Isomere in das stabile umlagert und dann nur diese eine Form erhalten wird. Somit dürfte auch klar sein, warum bei der Chlormethylabspaltung aus 4-Methoxy-3-methyl-diphenyl-naphthyl-chlormethan-V nur ein Isomeres von 3-Methyl-7-naphthyl-7-phenyl-chinomethan VI, nämlich das hochschmelzende stabile VIa gefunden worden ist. Bei

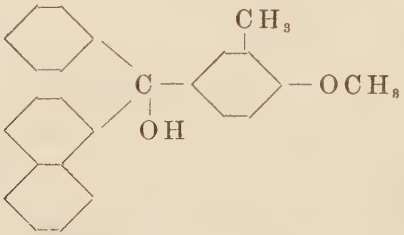
der notwendigen hohen Temperatur hat sich höchstwahrscheinlich die labile Form in die hochschmelzende stabile Form umgelagert, so daß nur diese allein aufzufinden war. Ähnliche Verhältnisse liegen sicher auch bei der Wasserabspaltung des 4-Oxy-3-methyl-4'-chlor-triphenyl-carbinols XI vor, welches nur eine Form des 3-Methyl-4'-chlor-7,7-diphenyl-chinomethans XII geliefert hat.

Die Löslichkeitsunterschiede stereoisomerer Fuchsone sind gering, so daß fraktionierte Kristallisation allein nicht zum Ziele führt. Öfteres Umkristallisieren birgt die Gefahr einer Umlagerung in sich. Deswegen sind für die Kristallzüchtung geeignete Lösungsmittel zu suchen, aus denen die beiden Formen in gut ausgebildeten, deutlich unterscheidbaren Kristallen erscheinen.

Um auf das eingangs erwähnte Problem zurückzukommen, ob bei den Fuchsonen neben der merichinoiden Struktur eine, wenn auch nur in kleiner Menge damit mesomere, intramolekular ionoide Form im Gleichgewicht vorhanden ist, so lassen die gefundenen Erscheinungen den Schluß zu, daß dies bei den untersuchten Beispielen bei Zimmertemperatur nicht in nachweisbarem Umfange der Fall sein wird, weil die isomeren Formen sich weder in kristallisiertem Zustand noch in Lösung nachweisbar umlagern. Es erscheint fraglich, ob die Umlagerung der beiden Isomeren bei höherer Temperatur auf diesem Effekt beruht oder ob sie auf einem anderen Weg geschieht. Sollte das Auftreten eines intramolekular ionoiden Zustandes für die Umlagerung maßgeblich sein, so wäre dies mit physikalischen Mitteln, in diesem Falle durch die Verfolgung der Abhängigkeit des Dipolmoments von der Temperatur, wohl zu unterscheiden.

Beschreibung der Versuche

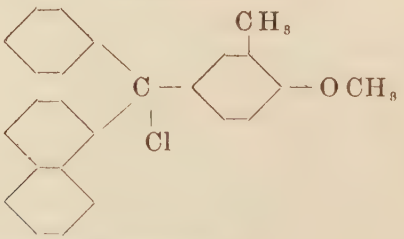
Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-carbinol.



15 g α-Bromnaphthalin (frisch destilliert) wurden mit 1,8 g Magnesium grignardiert und mit einer kalt gesättigten Ätherlösung von 10,7 g 4-Methoxy-3-methyl-benzophenon[1]) umgesetzt. Nach 1 stündigem Kochen und der üblichen Aufarbeitung konnten durch Umkristallisation des erhaltenen zähflüssigen Rückstandes aus Benzol + wenig Äther 8,55 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-carbinol erhalten werden. Schmelzpunkt 128 — 130°. Ausbeute = 50%. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Dioxan mit Tierkohle entfärbt und aus Benzol + Petroläther umkristallisiert, glänzend weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 131,5°

Analyse: 0,0302 g Sbst.: 0,0938 g CO_2; 0,0161 g H_2O
$C_{25}H_{22}O_2$ ber. C = 84,8%; H = 6,2%
gef. C = 84,71%; H = 5,96%.

Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-chlormethan.



[1]) Stadnikoff und Baryschewa, B 61, 1938 (1928).

A. Tiefschmelzende Form[1]):

In die Lösung von 3 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-carbinol in trockenem Benzol wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Rasch trübte sich infolge Wasserausscheidung die anfangs klare Lösung, später färbte der Chlorwasserstoff die Lösung infolge Halochromie rötlich. Beim Einengen der Lösung trat Kristallisation ein. Aus Benzol + Ligroin mehrmals umkristallisiert, schmolz das rein weiße Produkt von 102—104° unter Gelbfärbung und langsam beginnender Zersetzung. Ausbeute: 2 g = 62,5%.

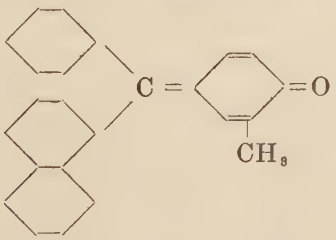
Analyse: 0,0375 g Sbst.: 0,1138 g CO_2; 0,0193 g H_2O
$C_{25}H_{21}OCl$ ber. C = 82,86%; H = 5,76%
gef. C = 82,77%; H = 5,80%.

B. Höherschmelzende Form:

Das Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan (Sm. 102—104°) geht beim Erwärmen (120—130°) im Verlauf einer Stunde in die höherschmelzende Modifikation über, wobei die Schmelze wieder erstarrt. (Sm. 140—150° unter Zers.) Die Substanz wurde mehrmals aus Benzin (70 — 80) umkristallisiert, wobei sie in farblosen Nadeln erhalten wurde. Diese schmelzen bei langsamem Erwärmen unscharf bei etwa 155° unter vorherigem Sintern und Braunfärbung. In einem auf 170° vorgeheizten Bad beträgt die Schmelzdauer noch etwa eine 3/4 Minute, in einem auf 175° vorgeheizten Bad schmilzt die Substanz innerhalb weniger Sekunden.

Analyse: 0,031 g Sbst.: 0,0938 g CO_2; 0,0149 g H_2O
$C_{25}H_{21}OCl$ ber. C = 82,86%; H = 5,76%
gef. C = 82,52%; H = 5,38%.

7-α-Naphthyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan.



[1]) Bei einem gleichen Versuch wurde später die hochschmelzende Form erhalten.

A. Darstellung im Schmelzfluß.

1. Aus der tiefschmelzenden Form.

2 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-chlormethan (102 — 104°) wurde in Stickstoffatmosphäre etwa 8 Stunden auf 110 — 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einem dunkelroten Lack (1,5 g = 86,7% Ausbeute). Die volumetrisch bestimmte CH_3Cl-Menge betrug 89% der Theorie. Aus Benzol + Ligroin (1 : 1) kristallisierte die Substanz in feinen gelben Nadeln (1,3 g), Sm. 181 — 182°.

Analyse: 0,0305 g Sbst.: 0,1004 g CO_2; 0,0143 g H_2O
$C_{24}H_{28}O$ ber. C = 89,4%; H = 5,59%
gef. C = 89,57%; H = 5,25%.

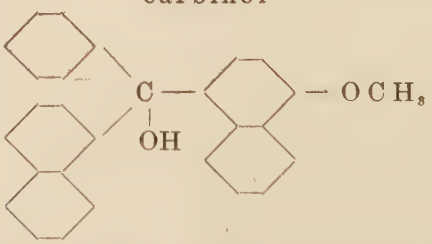
2. Aus der hochschmelzenden Form.

3 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-chlormethan (Sm. 155°) wurden bei einer Badtemperatur von 150 — 200° im Verlaufe von 2½ Stunden zersetzt. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem pechartig aussehenden Lack (2,65 g). Aus Benzol + Benzin (1 : 1) umkristallisiert schmolzen die erhaltenen gelben Nadeln (2 g) bei 181 — 182°.

B. Darstellung in Lösung.

2 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)-]-naphthyl-(1')-chlormethan (Sm. 102 — 104) wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Die anfangs schwach rötliche Lösung ging über eine tiefdunkelrote in eine dunkelbraun gefärbte Lösung über. Durch Einengen der Lösung konnten an Kristallisat 0,75 g erhalten werden (44% der (Theorie). Sm. 180°. Der Rückstand war nach dem Entfernen des Lösungsmittels unkristallisierbar.[1])

Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol

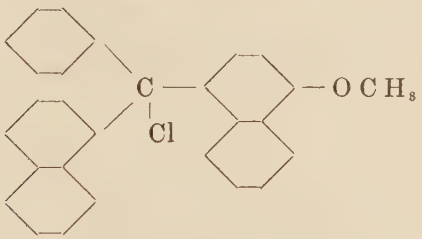


[1]) Bei einem Wiederholungsversuch wurde durch längeres Kochen keine bessere Ausbeute erzielt.

15,5 g frisch destilliertes α-Bromnaphthalin wurde mit 1,8 g Magnesium grignardiert. Zur entstandenen Ätherlösung von α-Naphthyl-magnesiumbromid wurden nach dem Erkalten 13 g 4-Methoxy-1-benzoyl-naphthalin[1]) in 150 ccm abs. Äther gelöst in rascher Tropfenfolge zugegeben. Nach 1 stdg. Kochen der Reaktionslösung ergab die übliche Aufarbeitung als Reaktionsprodukt eine zähflüssige bräunlichgelbe Masse (24,5 g). Die Substanz, welche schwierig in kristallisiertem Zustand zu erhalten ist, schied sich aus einem Benzol-Ligroingemisch (1:1) nach längerem Stehenlassen in Form von feinen weißen Kristallen ab. Diese schmelzen bei etwa 200° unscharf zu einer trüben Flüssigkeit. Weitere, aus der Mutterlauge erhaltene Kristalle schmolzen klar bei 222°. Beide Kristallisate wurden aus reinem Eisessig umkristallisiert, zeigten den gleichen scharfen Sm. 224° und erwiesen sich als identisch. Ausbeute 3,5 g = 18%[2]).

Analyse: 0,0417 g Sbst.: 0,1315 g CO_2; 0,0194 g H_2O
$C_{28}H_{22}O_2$ ber.: C = 86,1 %; H = 5,6 %
gef.: C = 86,01%; H = 5,21%

Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan



Die Suspension von 1 g Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol in 50 ccm 99%igem Eisessig wurde mit HCl gesättigt, 10 ccm Acetylchlorid zugegeben und im Bombenrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die Lösung nahm tiefrote Farbe an. Der anfangs weiße Bodenkörper wandelte sich im Laufe der Reaktion in ein aus gelben Nadeln bestehendes Kristallisat um. Beim Erkalten schied sich eine große Menge gelber Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeengt, wobei 0,73 g (72,4 %) gelbe Nadeln erhalten wurden.

[1]) Parcy L. Julian and Williams Gist. Am. Soc. 57, 2032 (1935).

[2]) Längeres Kochen der Grignardlösung oder Erwärmen derselben auf höhere Temperatur (Ersatz des Äthers durch Benzol) führten zu keinem besseren Ergebnis.

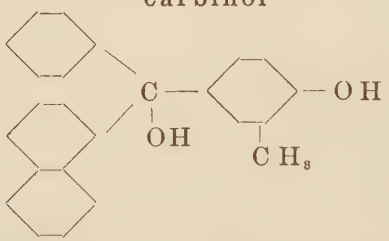
Sm. 190° unter Zersetzung nach vorherigem Sintern. Aus Benzol und Benzin umkristallisiert Sm. 192° unter Zers.

Analyse: 0,0476 g Sbst.: 0,1429 g CO_2; 0,0215 g H_2O
$C_{29}H_{21}OCl$ ber.: C = 82,26%; H = 5,14%
gef.: C = 81,88%; H = 5,05%

Thermische Zersetzung von Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan

0,24 g Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-naphthyl-(1')-chlormethan wurden in ein auf 200° erhitztes Bad gebracht. Die Substanz begann sofort unter Zersetzung zu schmelzen. Nach 20 Minuten war die Zersetzung beendet. Der Rückstand kristallisierte beim Erkalten (0,2 g schwarz aussehende Kristalle). Aus der mit Tierkohle gekochten Benzollösung schieden sich beim Erkalten violettschimmernde (in der Durchsicht braune) Nadeln aus, Sm. 217°, 0,12 g. Erneutes Umkristallisieren aus Benzol ändert Schmelzpunkt und Farbe nicht, die Lösung ist dichroitisch, in der Draufsicht schwarzgrün und in der Durchsicht dunkelrot. Die Substanz ist nicht das erwartete Naphthochinon-(1,4)-phenyl-α-naphthyl-methid. Sie wurde analysiert (gef. C = 89,9%; H = 4,76%) aber nicht weiter untersucht.

Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphthyl-(1')-carbinol



Eine Lösung von 0,5 g 7-α-Naphthyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan in 50 ccm CH_3OH wurde mit 5 ccm 50%iger KOH versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei die gelbe Lösung sich weitgehend entfärbte. Nach Zugabe weiterer 5 ccm Lauge und 1stündigem Stehenlassen leitete man unter Außenkühlung mit Eis-Kochsalzmischung CO_2 ein. Ein Niederschlag von Kaliumcarbonat fiel aus. Darauf wurde unter Zugabe von reinem Eis das Karbonat in Lösung gebracht, gleichzeitig schied sich das Oxy-carbinol als weißer, käsiger Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 0,4 g weißes amorphes Pulver Sm.: bei ungefähr 70° Schwinden,

ungefähr 75° Beginn des Schmelzens, 85° zähflüssig orange Masse, über 90° beginnende H_2O-Abspaltung. Das amorphe Pulver ist mit Ausnahme der verschieden siedenden Benzine in allen organischen Lösungsmitteln überaus leicht löslich. Umkristallisation gelang nicht. Sobald die geringste Spur eines organischen Lösungsmittels mit der Substanz in Berührung kommt, verschmiert sie zu einer zähen Masse. Die Lösungen sind alle gelblich und nehmen bei geringster Erwärmung oder längerem Stehenlassen an Farbintensität zu. Aus den organischen Lösungsmitteln und verschiedensten Gemischen konnte das Produkt nur als zähes Harz wiedergewonnen werden. Nur in frisch gefälltem Zustand löst sich die Substanz in normaler Lauge. Die durch Lösen des amorphen weißen Pulvers in Methanol und Ausspritzen mit Wasser erhaltene ölige Suspension wird auf tropfenweisen Zusatz von 50%iger KOH klar (eine kleine verbleibende Trübung kann durch Filtrieren entfernt werden). Bei raschem Arbeiten läßt sich in der Kälte beim Zugeben von Ammonchloridlösung das Oxy-carbinol wieder in festem Zustand abscheiden. Bei längerem Stehen färbt sich die alkalische Lösung gelb und Fällung mit Ammonchlorid führt zu einem gelb gefärbten Produkt, das mit Ausnahme der Farbnuance sich von dem weißen, festen Produkt in nichts unterscheidet.

Das weiße amorphe Pulver löst sich in Eisessig unter fortschreitender Gelbfärbung. Wird ein Tropfen Wasser hinzugegeben, so ruft dieser augenblicklich intensive Orangefärbung hervor.

Beim Versuch, die Substanz aus wässerigem Eisessig umzukristallisieren, geht sie unter H_2O-Abspaltung in des 7-α-Naphthyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan vom Sm. 181—182° über.

Die amorphe Substanz konnte nicht analysenrein erhalten werden.

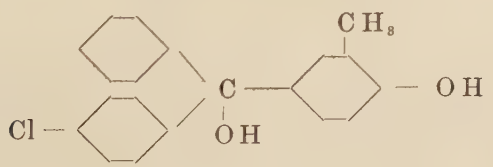
Analyse (weißes Produkt):

0,0327 g Sbst.: 0,1005 g CO_2; 0,0176 g H_2O

$C_{24}H_{20}O_2$: ber.: C = 84,70%; H = 5,9%

gef.: C = 83,82%; H = 6,0%

Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1)]-4'-chlorphenyl-(1')-carbinol



27 g p - Chlorbenzophenon - dichlorid wurden mit 27 g o - Kresol versetzt, wobei augenblicklich eine Dunkelrotfärbung eintrat; das Ganze blieb in einem mit $CaCl_2$ verschlossenen Gefäß 4 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Sodann entfernte man das überschüssige o - Kresol durch Abblasen mit Wasserdampf. Der zurückbleibende rote Lack wurde fein pulverisiert und getrocknet (33 g). In 200 ccm n. NaOH löste sich die Substanz mit tiefdunkelroter Farbe. Es wurde solange tropfenweise 50%ige NaOH zugegeben, als sich die dabei ausfallenden schmierigen Produkte durch Umschütteln gerade wieder lösten. Beim Stehenlassen schied sich aus der stark alkalischen Lösung das Na - Salz des Oxycarbinols in langen Nadeln aus (23 g). Dieses Salz löst sich in Wasser nach Zusatz von etwas Alkali (um die Hydrolyse zurückzudrängen) klar auf. Gibt man zu dieser Lösung gesättigte NH_4Cl Lösung, so fällt das Oxy - carbinol in Gestalt eines weißen käsigen Niederschlages aus. Nach dem dekantierenden Waschen mit Wasser, Absaugen und Trocknen erhielt man 15 g gelblichweißes amorphes Pulver. Dieses wurde in 30 ccm Benzol gelöst, die Lösung filtriert und mit 50 ccm Benzin 70—80° versetzt. Beim Stehenlassen schieden sich feine weiße Kristalle ab (10,5 g = 35%). Verhalten beim Erwärmen: 105° Verfärben, 110° Erweichen, 112—113° Schmelzen.

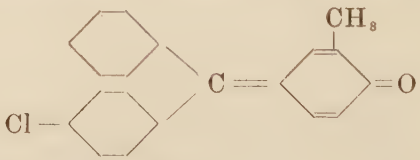
Analyse: 0,03815 g Sbst.: 0,10255 g CO_2; 0,017 g H_2O
$C_{20}H_{17}O_2Cl$: ber.: C = 73,64%; H = 5,4%
gef.: C = 73,34%; H = 5,0%

Acetylderivat:

Das Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1)]-4'-chlorphenyl-(1')-carbinol (amorphes Rohprodukt) wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[1]) in das Phenyl-[4-acetoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-4'-chlorphenyl-(1')-carbinol übergeführt. Aus Eisessig weiße Kristallnadeln, Sm. 124—125°.

Analyse: 0,0367 g Sbst.: 0,0966 g CO_2; 0,0168 g H_2O
$C_{22}H_{19}O_3Cl$: ber.: C = 72,03%; H = 5,18%
gef: C = 71,79%; H = 5,12%

7-p-Chlorphenyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan.



[1]) Bystrzicki und Herbst, B 34, 3076 (1901).

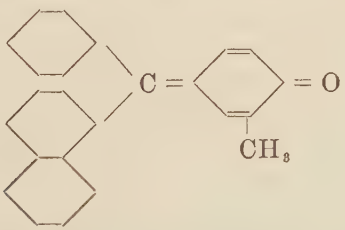
10 g Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl-(1')]-4'-chlorphenyl-(1')-carbinol wurden in 200 ccm Chlorbenzol 2 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei die Lösung sich bräunlichgelb färbte, darauf das gebildete H_2O mit 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert, neue 100 ccm Chlorbenzol zugegeben und wieder abdestilliert. Das restliche Chlorbenzol entfernte man im Vakuum bei Wasserbadtemperatur. Der Rückstand war ein roter Lack (9,6 g). Durch Versetzen mit geringen Mengen eines Äther-Petroläthergemisches (1:1) verwandelte sich der Lack in ein orangegelbes Kristallpulver, welches abfiltriert wurde. (9,2 g) Smp. 118—130°. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol, Toluol, etwas schwerer in Äther, in der Hitze in Benzin.

8,5 g des erhaltenen Kristallpulvers wurden in 35 ccm Benzin 70—80 am Rückfluß gelöst und dann 15 ccm Äther zugegeben. Aus der Lösung schieden sich 4,5 g orangegefärbte, einheitliche, verwachsene Kristalle aus. Smp. 128—132°. Aus der Mutterlauge konnte bei langsamem Eindunsten an der Luft nur ein zähes Harz erhalten werden. Wird dieser zähe Rückstand im Trockenschrank (etwa 3 Stunden bei 100°) gehalten, so erstarrt er beim Abkühlen wieder zu einem harten Lack, der auf Zusatz von wenig Äther kristallisiert.

Bei weiteren Umkristallisationen aus Äther wurden keine unterschiedlichen Kristallformen gefunden. Die reinsten erhaltenen Kristalle schmolzen von 133—134°. Analyse (Substanz fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

0,0369 g Sbst.: 0,10612 g CO_2; 0,01555 g H_2O
$C_{22}H_{15}OCl$: ber.: C = 78,43%; H = 4,9%
gef.: C = 78,46%; H = 4,72%

7-Phenyl-7-α-naphthyl-3-methyl-chinomethan



5 g α-Naphthyl-phenyl-ketondichlorid[1]) wurden zu 4 g o-Kresol gegeben. Das Ganze färbte sich augenblicklich dunkelrot und unter leichtem Aufschäumen entwich HCl. Die Reaktions-

[1]) Gomberg, Lange, Am. Soc. 42, 1881 (1920).

masse wurde in einem Wasserbad 1 Std. auf 50° erhitzt, sodann die Temperatur im Verlauf einer weiteren Stunde bis auf 90° gesteigert[1]). Nach dem Aufnehmen in Benzol unter gelindem Erwärmen konnte durch Ausschütteln mit 2-n-NaOH das überschüssige o-Kresol ausgezogen werden, wobei die Farbe der Benzollösung von dunkelrot nach dunkelbraun umschlug. Die Lösung wurde sodann dreimal mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, auf 20 ccm eingeengt und 60 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen und langsamstem Eindunsten schieden sich 2 g gelbes Kristallisat aus (K_1). Nach vollständigem Verdunsten der Lösungsmittel blieb ein dunkelrotes, zähes, unkristallisierbares Harz zurück.

2 g Kristallisat K_1 wurden in 10 ccm Benzol unter Erwärmung gelöst und 20 ccm Äther zugegeben, worauf sich langsam zu Drusen verwachsene Nadeln ausschieden, 0,85 g (K_2).

Die Mutterlauge von K_2 wurde in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyer Kolben eindunsten lassen. Aus dem Rückstand (0,85 g) konnten durch Sieben 0,15 g (K_3) feine gelbe Nadeln abgetrennt werden. Die auf dem Sieb verbliebenen derben Kristalle 0,7 g (K_4) wurden in 2 1/2 ccm Benzol gelöst und 5 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen schieden sich wieder zuerst die gelben feinen Nadeln, die meist verwachsen sind, aus, 0,21 g. Diese wurden aus 8 ccm einer Mischung von Benzol-Äther (1 : 3) umkristallisiert, wobei 0,1 g klare gelbe Nadeln vom Sm. 185 - 186° erhalten wurden.

Analyse (Sbst. fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

0,0433 g Subst.; 0,14165 g CO_2; 0,0206 g H_2O

$C_{24}H_{18}O$: ber.: C = 89,4%; H = 5,59%

gef.: C = 89,24%; H = 5,32%

Aus der Mutterlauge von K_4 kristallisierten feine gelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln (K_5), neben größeren verwachsenen prismenförmigen Balken (K_6) und viereckigen Platten (K_6), letztere schieden sich an der Gefäßwand aus. Die Nadeln K_5 wurden weitgehend durch Sieben von K_6 abgetrennt. $K_6 = 0{,}15$ g. K_6 wurde in 20 ccm Äther am Rückfluß gelöst, die Lösung von den ungelösten wenigen Milligrammen der hochschmelzenden Form abfiltriert und in einem 100 ccm Erlenmeyer Kolben, der mit einem Uhrglas bedeckt war, vollständig eindunsten lassen. Dies war innerhalb zweier Tage geschehen. Dabei schieden sich feine gelbe Nadeln, welche an der Gefäßwand hafteten und

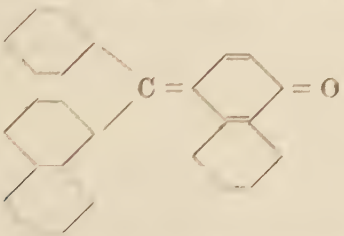
[1]) Gelegentlich wurden bessere Ausbeuten der Kondensation erhalten, wenn der Ansatz 24 Std. bei Zimmertemperatur belassen und dann erst 1 Std. auf 50° erwärmt wurde.

große, dunkelgelbe verwachsene klare Tafeln ab. Die Tafeln ließen sich mit Äther leicht herausspülen und so frei vom anderen Isomeren isolieren, 0,06 g (K_7) Sm.: In einem auf 155° vorgeheizten Bad schmilzt K_7 bei 156 - 157° zu einer orangeroten Flüssigkeit. Wird die Schmelze auf dieser Badtemperatur gehalten, so beginnt sie sich zu trüben und erstarrt zu einem vollständig gelben Kristallisat vom Schmelzpunkt des gelben Isomeren[1]).

Analyse (Substanz fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

4,87 mg Sbst.; 15,895 mg CO_2; 2,49 mg H_2O
$C_{24}H_{16}O$: ber.: C = 89,4%; H = 5,59%
gef.: C = 89,03%; H = 5,72%

Naphthochinon-(1. 4.)-phenyl-α-naphthyl-methid.



4,2 g α-Naphthyl-phenyl-keton-dichlorid wurden mit 4,4 g α-Naphthol und 5 ccm abs. Benzol versetzt, wobei sich das Ganze augenblicklich dunkelviolett färbte und unter leichtem Aufschäumen HCl-Entwicklung eintrat. Nach 2tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur löste man das Reaktionsprodukt in etwa 200 ccm Benzol. Das überschüssige α-Naphthol wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit 2 n. NaOH aus der Lösung ausgezogen (2 g), diese mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand war ein grüner, erstarrter Schaum (5 g). Durch Versetzen mit Äther konnten daraus 3,7 g schmutzig grün-gelbes Kristallpulver erhalten werden. Sm.: von 160 — 173° sintert die Substanz und färbt sich dunkel, von 173 — 180° schmilzt sie zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammen.

3 g des erhaltenen Kristallpulvers wurden in 15 ccm Benzol am Rückfluß gelöst (dunkle Lösung) und mit 30 ccm Äther versetzt. Beim Stehenlassen kristallisieren gelbe trübe Nadeln

[1]) Diskussion der Polymorphie, s. S. 23.

neben schwärzlichen Kristallen aus. Beim Stehenlassen über Nacht kamen noch große, orangefarbene büschelförmig verwachsene Tafeln hinzu. Die Mutterlauge wurde abgegossen, das Kristallisat zweimal mit Äther gewaschen und abgesaugt (1,5 g). Da die gelben Nadeln, schwärzlichen Kristalle und orangefarbenen Tafeln verschieden groß kristallisierten, ließen sie sich durch Anwendung passender Drahtnetze verhältnismäßig gut durch Sieben trennen. Erhalten wurden auf diese Weise 1,2 g gelbe Kristalle (K_1), 0,2 g orangefarbene (K_2) und 0,1 g dunkle Kristalle (K_3).

Aus der Mutterlauge kristallisierten beim Stehenlassen orangefarbene Tafeln, neben kleinen dunklen Kristallen, zusammen 0,4 g aus. Wiederum konnten die Kristalle durch Aussieben getrennt werden. Erhalten wurden so 0,35 g orangefarbene Tafeln (K_4) und 0,05 g dunkle Kristalle (K_5).

1 g von K_1 wurde in 7 ccm Benzol heiß gelöst und mit 14 ccm Äther versetzt. Beim Stehenlassen kristallisierten gelbe Nadeln neben großen verwachsenen orangefarbenen Tafeln aus. Diese wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch Auslesen getrennt. Es waren 0,5 g gelbe Nadeln (K_6) und 0,2 g orangefarbene Tafeln (K_7).

0,5 g K_6 wurden in 5 ccm Benzol heiß gelöst und 10 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen kristallisierte das gelbe Isomere in einheitlichen, nunmehr klaren feinen gelben Täfelchen aus, 0,3 g (K_8). Sm. 197 — 198° unter vorheriger Rotfärbung der Kristalle. Wird die rote Schmelze, solange sie noch trübe ist, langsam wieder abgekühlt, so kristallisiert sie wieder in gelben Nadeln. Analyse (Substanz fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

0,0385 g Sbst.: 0,1278 g CO_2; 0,0167 g H_2O
$C_{27}H_{18}O$: ber. C = 90,5%: H = 5,0%
gef. C = 90,56%: H = 4,85%.

0,55 g $K_4 + K_7$ wurden in 2 1/2 ccm Benzol heiß gelöst und 5 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen kristallisierte das orangefarbene Isomere in einheitlichen großen klaren büschelförmig verwachsenen Tafeln aus, 0,4 g (K_9). Sm.: Werden die Kristalle in ein auf 165° vorgeheiztes Bad gebracht, so schmelzen sie rasch zu einer klaren roten Flüssigkeit zusammen. Wird die Schmelze auf dieser Badtemperatur gehalten, so beginnt sie sich innerhalb kurzer Zeit zu trüben und erstarrt vollständig zu gelben Nadeln vom Schmelzpunkt des gelben Isomeren.[1])

[1]) Diskussion der Polymorphie, s. S. 23.

Analyse: (Substanz fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

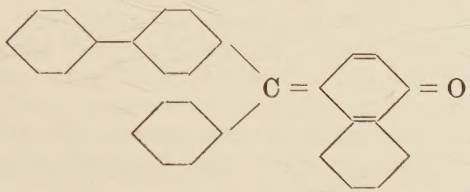
4,739 mg Sbst.: 15,7 mg CO_2; 2,19 mg H_2O
$C_{27}H_{18}O$: ber. C = 90,5%; H = 5,0%
gef. C = 90,3%; H = 5,17%.

Die dunklen Kristalle wurden analysiert, jedoch nicht weiter untersucht. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 200°.

Analyse (Substanz fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

0,0391 g Sbst.: 0,1282 g CO_2; 0,01715 g H_2O
gef.: C = 89,45%; H = 4,9%.

Naphthochinon-(1.4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid.



10 g Phenyl-biphenyl-ketondichlorid[1]) wurden mit dem gleichen Gewicht α-Naphthol gemischt und mit 10 ccm trockenem Benzol versetzt. Die Masse färbt sich augenblicklich schwärzlich blaugrün (kupferfarbener Oberflächenglanz) und unter leichter Erwärmung entweicht langsam HCl. Das Ganze wurde im Wasserbad auf ungefähr 80° erwärmt, wobei HCl flott wegging. Nach 1 Stunde war keine HCl-Entwicklung mehr zu bemerken. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde nach dem Aufnehmen in Benzol mit verdünnter KOH (10 g in 100 ccm H_2O) ausgezogen. Aus der Naphtholatlösung wurden mit Eisessig 4,7 g α-Naphthol gefällt.

Die orangerot gefärbte Benzollösung wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und auf etwa 30 ccm eingeengt und mit 250 ccm Äther versetzt. Aus der Lösung schieden sich 7,8 g orangegelbgefärbte Kristalle ab. Sm. 154 — 162°. Die Mutterlauge lieferte nach Einengen nochmals 8,7 g Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt.

7 g Kristallisat wurden heiß in 13 ccm Toluol gelöst und die heiße Lösung mit 250 ccm Äther verdünnt. Im Verlauf

[1]) Schlenk-Bergmann A, 463, 120 (1928).

von 2 Tagen schieden sich zuerst gelbe Nadeln, später orangerotgefärbte, rautenförmige und sechseckige Tafeln ab, zusammen 4,3 g. Die beiden Bestandteile wurden durch Auslesen möglichst getrennt, wobei 2,6 g gelbes Kristallisat und 1,6 g orangerotes Kristallisat erhalten wurden. Aus beiden Kristallisaten wurden einige der reinsten Kristalle zur Schmelzpunktbestimmung ausgelesen und der Schmelzpunkt der beiden Kristallformen durch gleichzeitiges Erhitzen im selben Bad bestimmt.

Sm. orangerote Form 164 — 170°; gelbe Form 167 — 171°.

Trotz des unscharfen Schmelzpunktes, dessen Höhe von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung abhängt, ergibt der Vergleich, daß die beiden Kristallisate trotz der nahe zusammenliegenden Schmelzpunkte verschieden sind.

Zur weiteren Reinigung wurden jeweils ein Gewichtsteil von orangerotem bezw. gelbem Kristallisat in 2 Volumenteilen Toluol heiß gelöst (beide Lösungen orangerot gefärbt) und 40 Volumen Teile Äther zugegeben. Das gelbe Kristallisat erscheint hierbei in gut ausgebildeteten, rein gelben Prismen, welche manchmal büschelförmig verwachsen sind. Das orangerote Kristallisat erscheint in orangeroten Rauten oder sechseckigen Tafeln. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt gleichzeitig bestimmt.[1])

Gelb: 165 — 172°; orangerot: 161—164°; Misch. Sm. 154 — 160°. Analysen (Substanzen fein gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet):

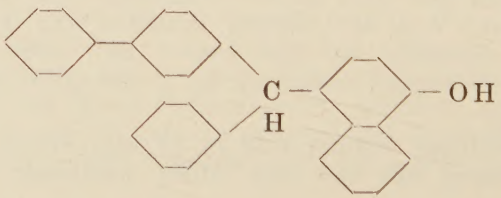
Gelbes Isomere: 0,03482 g Sbst.; 0,11547 g CO_2; 0,01641 g H_2O

$C_{29}H_{20}O$: ber. C = 90,59%; H = 5,25%
gef. C = 90,5%; H = 5,27%.

Rotes Isomere: 0,03769 g Sbst.: 0,12488 g CO_2; 0,01778 g H_2O

$C_{29}H_{20}O$: ber. C = 90,59%; H = 5,25%
gef. C = 90,39%; H = 5,28%.

Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)-]-biphenyl-(4')-methan



[1]) Diskussion der Polymorphie, s. S. 24.

0,4 g gelbes Naphthochinon-(1.4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid wurden heiß in 10 ccm Eisessig gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde mit 0,8 g gepulvertem Zink versetzt und einige Minuten erhitzt, bis die Lösung nur noch blaßgelb war. Die Eisessiglösung wurde vom Zink abfiltriert und mit Wasser gefällt, wobei ungefähr 0,4 g weiße, anscheinend amorphe Masse erhalten wurde. Diese erweicht unscharf bei ungefähr 60^0. Aus Benzin kristallisiert die Substanz sehr langsam zu Büscheln verwachsenen Kristallen. Smp. $145\text{-}146^0$.

Die Reduktion des orangeroten Naphthofuchsonderivates verläuft genau wie oben. Die beiden Reaktionsprodukte sind identisch, da der Mischschmelzpunkt keine Depression zeigt. Smp. des reinsten erhaltenen Produktes $146\text{-}147^0$.

Analyse: (Substanz gepulvert und im Hochvakuum über Silicagel getrocknet)

0,03522 g Sbst.; 0,11595 g CO_2; 0,01767 g H_2O

$C_{29}H_{22}O$: ber. C = 90,12%; H = 5,74%

gef. C = 89,81%; H = 5,61%

Katalytische Reduktion

Die katalytische Reduktion der beiden isomeren Formen der Naphthofuchson-derivate mittels Pd-$BaSO_4$ in Essigester führte zum gleichen Reaktionsprodukt wie oben.

Lebenslauf

Ich, Rudolf Geier, wurde am 27. Juli 1909 als Sohn des Kommerzienrates Rudolf Geier und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Roesle, zu Hof an der Saale geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule trat ich im September 1921 in das Hum. Gymnasium Hof ein, das ich nach Ablegung der Reifeprüfung Ostern 1930 verließ. Nach 1/4 jähriger praktischer Tätigkeit in einer Färberei begann ich im Wintersemester 1930/31 an der Technischen Hochschule zu München das Studium der Chemie. Am Ende dieses Semesters verließ ich die Technische Hochschule in München und immatrikulierte mich zu Beginn des S.-S. 1931 an der Universität Würzburg, wo ich am 16. 5. 1934 das erste Verbandsexamen und am 7. 11. 1935 das zweite Verbandsexamen ablegte.

Vom Oktober 1935 bis Oktober 1938 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Würzburg, im Januar 1939.

Rudolf Geier.